

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-127553

(43)Date of publication of application : 02.10.1980

(51)Int.Cl.

G03C 1/72
C08L 61/10
G03F 1/00
G03F 7/08
H01L 21/302
G03C 1/52
// C08G 8/12

(21)Application number : 54-036370

(22)Date of filing : 27.03.1979

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

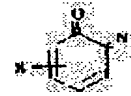
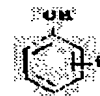
(72)Inventor : KUBO KEIJI
ISHIHARA TETSUO

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the sensitization property of an o-quinone diazide type photodecomposable photosensitive composition by mixing alkali-soluble cocondensed novolak resin of a mixture of alkylphenol with a high MW and (methyl-substituted) phenol in a specified molar ratio into the composition.

CONSTITUTION: 50W100mol% of formaldehyde is added to a mixture of one or more kinds of alkylphenols represented by formula I (where R is 3W12C alkyl or phenyl) and (methyl-substituted) phenol or a mixture thereof in an alkylphenol to other phenol molar ratio of 1:9W9:1, and they are condensed in the presence of acid catalyst. One or more kinds of the resulting alkali-soluble cocondensed novolak resins are added to a photodecomposable photosensitive composition containing an o-quinone diazide compound represented by formula II or III, and an Al plate or the like is covered with a photosensitive layer formed, thus obtaining a photosensitive composition having high resistance to an aqueous alkali solution at its unexposed portion, superior sensitization property and high long-term shelf stability and suitable for use as a printing material such as a PS plate, a photomask, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998.2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—127553

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和55年(1980)10月2日

G 03 C 1/72

6791—2H

C 08 L 61/10

7455—4 J

G 03 F 1/00

7447—2H

7/08

1 0 3

7267—2H

H 01 L 21/302

6741—5 F

G 03 C 1/52

// C 08 G 8/12

7455—4 J

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 感光性組成物

⑮ 発 明 者 石原哲男

伊丹市昆陽字佐藤前22の1

⑯ 特 願 昭54—36370

⑰ 出 願 人 ダイセル化学工業株式会社

⑱ 出 願 昭54(1979)3月27日

堺市鉄砲町1番地

⑲ 発 明 者 久保圭司

⑳ 代 理 人 弁理士 野河信太郎

尼崎市次屋字林シ238

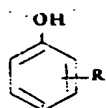
明 細 書

1. 発明の名称

感光性組成物

2. 特許請求の範囲

1. o-キノンジアジド系光分解型感光性組成物に、式(I)：



(I)

(式中Rは炭素原子数3～12のアルキル基またはフェニル基を意味する)

で表わされる化合物の少なくとも1種とフェノールもしくはそのメチル置換体またはこれらの混合物をモル比1：9～9：1で含む混合フェノール及び該混合フェノールに対し50～100モル当りのホルムアルデヒドを酸触媒の存在下に縮合して得られるアルカリ可溶性共縮合ノボラック樹脂の少なくとも1種を添加してなる感光性組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規な感光性組成物に関する。

o-キノンジアジド系化合物は、活性光線によ

(1)

り分解して遊離のカルボン酸を生成する性質を有するもので、この性質を利用して、感光部分のみをアルカリ性水溶液にて除去し、未露光部でもって画像を形成せしめて感光材料として使用するという考え方は既に公知の事実であり、数多くの応用例が知られている。

これらの応用例のうち、o-キノンジアジドスルホニルクロライドのエステル化合物、アミド化合物、またはエーテル化合物を感光剤となし、これとフェノール性水酸基を有する高分子化合物(例えばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂)とを含有する感光性組成物は、既にフォトレリーフまたはフォトレジストとしてワイボン版、PS版、凸版、凹版などの各種印刷材あるいは金属エッチング用マスク、フォトマスクおよび複写用第2原図として広く実用に供されている。これらの感光性組成物は、基材表面に塗布され、所望画像に応じて露光され、次にアルカリ水溶液などの現像液により現像処理され、露光部分が溶

(2)

解除去される。しかしながら、前記のような従来の感光性組成物の場合露光部分と未露光部分とのアルカリ水溶液に対する溶解度の差が比較的小さかった。また、これらの感光性組成物から得られた印刷版材は、印刷インキに対する感脂性が比較的低いという欠点があった。

本発明の目的は、未露光部分にアルカリ水溶液に対し高い低抗性を付与することにより、他の目的は、感脂性のすぐれた印刷版材を与えることにある。更には、長期間の貯蔵によつても感光性及び現像性の变化の小さい感光性組成物を提供することである。

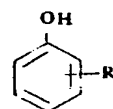
上記目的は、感光性組成物の樹脂成分として少なくとも1種のアルキルフェノールとフェノールもしくはそのメチル置換体またはこれらの混合物とホルムアルデヒドとを、酸性触媒の存在下に縮合して得られるアルカリ可溶性共縮合ノボラック樹脂を用いることによつて達成される。

すなわち、本発明は、 α -キノンジアジド系光分解型感光性組成物に、式(I)：

(3)

れるアルカリ現像性や感脂性に応じて定めることができる。共縮合ノボラック樹脂を製造するに当り、式(I)の化合物とフェノールもしくはそのメチル置換体またはこれらの混合物とのモル比は1：9～9：1とされる。より具体的には、PS版、凸版等の印刷版材のレジストのような感脂性が要求される用途に使用する場合に上記の比が4：6～8：2のものが好ましい。フォトマスクのような第2原図に使用の場合は、感脂性よりもむしろ現像の安定性が要求されるので式(I)の化合物の使用量の小さい1：9～6：4のものが好ましい。感脂性と現像の安定性の両方の性質が良好なのは上記比率が4：6～6：4のものである。また、ホルムアルデヒドの使用量は通常のフェノール樹脂の製造における使用比が採用され(例えば日刊工業新聞社、プラスチック材料講座[15]「フェノール樹脂」、昭和53年1月20日発行、141～142頁参照)。式(I)で表わされる化合物とフェノールおよび/またはそのメチル置換体とのモル数に対し、50～100モル%好ましくは60～

(5)



(I)

(式中Rは炭素原子数3～12のアルキル基またはフェニル基を意味する)

で表わされる化合物の少なくとも1種とフェノールもしくはそのメチル置換体またはこれらの混合物とをモル比1：9～9：1で含む混合フェノール及び該混合フェノールに対し50～100モル%のホルムアルデヒドを酸性触媒の存在下に縮合して得られるアルカリ可溶性共縮合ノボラック樹脂の少なくとも1種を添加してなる感光性組成物に関する。

本発明の感光性組成物に含まれるアルカリ可溶性共縮合ノボラック樹脂は、分子量の比較的大きな式(I)で表わされるアルキルフェノールと、分子量の比較的小さなフェノールおよび/またはそのメチル置換体の化合物との両者を含むことを特徴とするものである。この共縮合ノボラック樹脂の組成は、所望される特性に応じて、例えば要求さ

(4)

100モル%とされる。

式(I)で表わされる化合物の具体例としては、フェニルフェノール、シクロヘキシルフェノール、イソプロピルフェノール、tert-ブチルフェノール、n-ブチルフェノール、tert-アミルフェノール、n-アミルフェノール、tert-オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、ヘキシルフェノール等が挙げられる。これらの化合物においては置換基-Rはヒドロキシ基のp-位にあるのが好ましい。

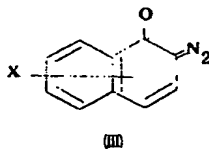
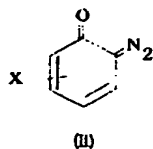
また、フェノールのメチル置換体としてはモノメチル置換体であるp-クレゾール、o-クレゾール、m-クレゾールやジメチル置換体である各種キシレンール等が用いられる。

上記式(I)で表わされる化合物と、フェノールもしくはそのメチル置換体またはこれらの混合物とホルムアルデヒドとは慣用の酸性触媒、例えば塩酸、シュウ酸、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム等の存在下で慣用方法により縮合させてアルカリ可溶性共縮合ノボラック樹脂とすることができる。そ

(6)

の際の反応は公知の反応条件で行なわれる。

この発明において、 α -キノンジアジド系光分解型感光性組成物とは、感光活性成分として α -キノンジアジド系化合物を含有するものを意味する。 α -キノンジアジド系化合物としては、公知の化合物が用いられるが、例えば式(III)または(IV)：



(式中Xは $-SO_2Y$ または $-COY$ で示される基で、Yは除去し得る基を意味する)であわされる化合物と水酸基またはアミノ基を有する化合物とを縮合させて得られるスルホン酸エステル、カルボン酸エステル、スルホン酸アミド、カルボン酸アミド等が用いられる。より具体的に α -キノンジアジド系化合物を例示すれば、 α -ナフトキノンジアジドスルホンクロライドとアルカリ可溶性フェノールノボラック樹脂との縮合生成物、 α -ナフトキノンジアジドスルホンクロ

(7)

化物、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体等のマレイン酸共重合体が挙げられる。これらは塗工性、塗工膜の耐性、耐食性、強度などの改善目的に加えられる。

顔料としては例えばクロムイエロー、カーボンブラックが挙げられる。着色はそれによつて画像をみやすくし、またできた画像に遮光性をもたせて原図として使用を可能ならしめるためになされる。このような観点で前記の例以外に他の顔料、または染料が利用される。

本発明の感光性組成物においては、通常は α -キノンジアジド化合物100重量部に対し、前記アルカリ可溶性共縮合ノボラック樹脂50～600重量部、好ましくは100～400重量部が用いられる。

本発明の感光性組成物から得られる印刷版材料中の支持体としては、各種の金属板(アルミニウム、亜鉛、銅板)、ポリエステルシート、ポリプロピレンシート、並びに紙と、プラスチックフィルムと金属シートとのラミネート材料などを用い

(9)

ロライドとフロログルシン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノンまたはポリヒドロキシフェノールとの反応生成物、 α -ベンゾキノンジアジドスルホンクロライドとフェノールノボラック樹脂との縮合生成物等が挙げられる。

本発明において、 α -キノンジアジド系光分解型感光性組成物中には慣用のアルカリ可溶性樹脂(例えばフェノールノボラック樹脂、クレゾール樹脂、アルキルフェノール樹脂、ビニルフェノール樹脂等)を含んでいてもよい。更に、高分子材料、染料、顔料増感剤その他の添加剤が含まれていてもよい。

高分子材料としては、エチルセルロース、メチルセルロース、プロピルセルロース、セルロースアセテートのハーフエステル等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸(エステル)、ポリメタクリル酸(エステル)、アルコール性ヒドロキシ基を有するアクリル酸またはアクリル酸との共重合体等のアクリル樹脂、スチレン-無水マレイン酸共

(8)

ることが出来る。

本発明の感光性組成物は、従来慣用の材料と同じ方法で使用される。例えば、 α -キノンジアジド系光分解型感光性組成物と、特定のアルカリ可溶性共縮合ノボラック樹脂とを含む感光性組成物を有機溶剤に溶解して塗布液を調製する。この有機溶剤には、エチレングリコールエーテル類、エチレングリコールエステル類、ケトン類、ジオキサン、酢酸エステル類、又はこれらの2種以上の混合物などを用いることができる。このようにして調製した塗布液を支持体の一面上に一般に慣用されている塗布方法、例えば、スプレー含浸、ホエーラー、ロールコーティング、ドクターコーティング法などによつて塗布する。

本発明の感光性組成物からの印刷版材料より慣用の方法によつて、印刷版を製造することができる。例えば所望のネガ原稿を感光層上に重ねて活性光線を所望時間だけ照射する。この活性光線としては、カーボンアーク灯、水銀ランプ、キセノンランプ等慣用の光源からの光線を用いることが

(10)

できる。これによつて感光層の露光部分はアルカリ水溶液可溶性となる。感光層の現像には、慣用の現像液、例えば、メタケイ酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、第三リン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、などの単独またはこれらの2種以上を混合したものが使用される。この現像液には必要に応じて有機溶剤、界面活性剤などが添加されていてもよい。

以下実施例を挙げて更に具体的に説明するが、これにより本発明が限定されるものではない。

実施例 1.

シール付攪拌器、コンデンサーおよび温度計を有する三口フラスコ1ℓ中に下記原料を仕込んだ。

フェノール	2.3 モル
p-tert-ブチルフェノール	2.3 モル
ホルムアルデヒド (37%ホルマリン使用)	3.9 モル
35%塩酸	0.5 ml

上記混合物を100℃に加熱し、8時間攪拌して反応を行った。その後、減圧下に180～190

(11)

温30℃)に浸漬し、現像した。約1分間で溶解除去し、現像を終了した。

更に5分間現像液に浸漬し続けても未露光部は溶解せず、アルカリ水溶液に対する抵抗性の強いことが判つた。比較例として、共縮合ノボラック樹脂の代りにフェノールノボラック樹脂を用いた場合、現像は約1分で終了し更に1分間浸漬し続けると未露光部まで溶解しはじめた。

かくして得られたネガ画像を有するアルミニウム版を平版印刷用原版として使用したところ、極めて優れたインキ付着性、耐摩耗性の印刷版が得られた。

実施例 2.

実施例1で使用了共縮合ノボラック樹脂を用いて、下記組成の感光性組成物の溶液を調製し、実施例1と同様の方法で感光性プレートを作成した。

1,2-ナフトキノンジアジド(2)- 5-スルホニルクロライドとアル カリ可溶性フェノールノボラック 樹脂との縮合物(実施例1と同じ)	5 g
--	-----

(12)

てに加熱し、未反応ホルムアルデヒド、フェノール類および水を追出し、共縮合ノボラック樹脂を収量110%で得た。

この共縮合ノボラック樹脂を用いて下記組成の感光性組成物の溶液を調製し、戸越後砂目立てしたアルミニウム版上に、ホエラーを用いて塗布した。

1,2-ナフトキノンジアジド (2)-5-スルホニルクロライド とアルカリ可溶性フェノール ノボラック樹脂との縮合物	5 g
---	-----

共縮合ノボラック樹脂	10 g
------------	------

溶剤 (メチルエチルケトン 70容量% メチルセロソルブアセテート 30容量%)	100 g
---	-------

次に、空気乾燥器中、80℃で乾燥し、厚さ2μmの感光性組成物の皮膜を形成した。この感光性プレートを暗所に保存したものは、数ヶ月後に使用してもその性能は満足すべきものであつた。このプレートの皮膜上にネガフィルムを通して、超高圧水銀灯を用い、1.5mの距離から2分間露光を施し、5%の第三リン酸ナトリウム溶液(液

(13)

共縮合ノボラック樹脂	5 g
------------	-----

フェノールノボラック樹脂 (群栄化学製MP-120)	5 g
-------------------------------	-----

溶剤 (メチルエチルケトン 70容量% メチルセロソルブアセテート 30容量%)	100 g
---	-------

このようにして得られた感光性プレートの皮膜面にネガ原図面を密着させて超高圧水銀灯で1.5mの距離から2分間露光した。次いでこれを次の組成を有する現像液中に浸漬し、現像を行った。露光部が溶解除去され良好なネガ画像が得られ、これを良く水洗した後、オフセット印刷機にかけると画像良好な印刷物が多数枚得られた。本発明の印刷版はインキ付着性に優れていた。

〔現像液組成〕

水酸化ナトリウム	0.2 g
デュポノール (デュポン製ラウリル硫酸ナトリウム)	0.5 g
ベンジルアルコール	0.5 g
水	98.8 g

(14)

実施例 3.

p-オクチルフェノール 3.5 モル、フェノール 1.5 モル、ホルムアルデヒド 4 モルの共縮合で得られるノボラック樹脂を用いて次に示す組成の感光性塗布液を調製し、これを用いて実施例 1 と同様の操作を行った。

ポリヒドロキシフェノールの 1,2- -ナフトキノ(2)-5-スルホン 酸エステル	5 g
共縮合ノボラック樹脂	6 g
溶剤 (メチルエチルケトン 80 容積%) (メチルセロソルブアセテート 20 容積%)	100 g

その結果、得られた印刷版の印刷インキの付着性及び耐摩耗性はいずれも良好であった。

実施例 4.

赤色有機着色染料を含有するアルコール可溶性共縮合ポリアミドからなる有機被覆層を、乾燥後厚さが 20 μ になるように二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムに被覆した。次に、実施例 1 の感光性組成物を得られたポリアミド層上に

05

ロライドとの縮合物を使用する以外は実施例 1 と同様の操作を行った結果、優れた印刷版が得られた。

実施例 6.

実施例 3 の共縮合ノボラック樹脂の代わりにフェノール 2.0 モル、m-クレゾール 0.3 モル、p-tert-ブチルフェノール 2.3 モル、ホルムアルデヒド 3.0 モルを共縮合して得られるノボラック樹脂を用いて実施例 3 と同様の操作を行った結果、優れた印刷版が得られた。

代理人 弁理士 野 河 信 太 郎

07

特開昭55-127553(5)

乾燥した厚さが 3 μ になるように被覆して感光性フォトレジスト層を形成させた。

ポリエチレンテレフタレートフィルムに、ポリアミド層とフォトレジスト層を順に積層してなる感光性シート材料を、3KW 超高压水銀灯の光源から 1.5 m の距離でネガフィルムを通して 2 分間露光し、実施例 1 の現像液で 1 分間現像し、現像後流水で 30 秒間水洗した。

次に現像したシート材料をトルエン・スルホン酸・ナトリウム、アルコール、及び水からなる処理液を浸ませた脱脂綿で、軽くこすることにより、ポリアミド層をフォトレジスト層の開放画像領域でポリエステルフィルムからきれいに除去出来た。得られた画像材料は、写真製版のための製版用マスターとして有用であった。

実施例 5.

光増感剤として、アルカリ可溶性フェノールノボラック樹脂及びポリヒドロキシフェノールと 1,2-ナフトキノンジアジド(2)-5-スルホンル

06

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 55 年 4 月 18 日

特許庁長官 川 原 能 雄 殿

1. 事件の表示

昭和 54 年 特 許 願 第 36370 号

2. 発明の名称 感光性組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒554 大阪府堺市鉄砲町 1 番地

氏名(名称) (290) ダイセル化学工業株式会社

代表者 昌 谷 忠

4. 代 理 人 〒530

住 所 大阪市北区南森町 1-1-25 八千代ビル南館

電話 (06) 365-0718

氏 名 弁理士 (6524) 野 河 信 太 郎

5. 補正命令の日付 (自 発)

6. 補正により増加する発明の数

7. 補 正 の 対 象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補 正 の 内 容 明細書第 15 頁の第 2 行目「p-オクチルフェノール」を「p-tert-オクチルフェノール」に訂正する。

